

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-120373

(43)Date of publication of application : 08.05.1990

(51)Int.Cl.

C09D 5/24
H01B 1/20

(21)Application number : 63-272771

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1988

(72)Inventor : NEZU TSUGUO
TAKESHIGE HIROYUKI
IWASE OSAMU

(54) CONDUCTIVE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form a coating composition useful as a primer which, when applied to the surface of an insulator such as a plastic, can make it electrostatically coatable with a top coating material by mixing a resin binder with a coated conductive filler obtained by coating a conductive filler with a conductive polymer.

CONSTITUTION: This conductive coating composition comprises a coated conductive filler obtained by coating a conductive filler with a conductive polymer and a resin binder. Examples of the conductive filler include simple metals, metal composites, metal oxide semiconductors, metal oxide semiconductor composites, and conductive carbon and graphite. Example of the conductive polymer include poly-substituted acetylenes, polythiophene derivatives, and polypyrrole derivatives. As the resin binder, any one usually used as a coating resin can be used without any particular limitation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.³C 09 D 5/24
H 01 B 1/20

識別記号

P Q W
Z

庁内整理番号

6944-4 J
7364-5 G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性塗料組成物

⑯ 特 願 昭63-272771

⑰ 出 願 昭63(1988)10月28日

⑱ 発 明 者 根 津 嗣 男 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ⑲ 発 明 者 武 重 裕 之 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ⑳ 発 明 者 岩 瀬 治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ㉑ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. 導電性ポリマーによって導電性フィラーを被覆してなる被覆導電性フィラーおよび樹脂バインダーを含有する導電性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は導電性塗料組成物に関する。特にプラスチック等の絶縁物表面に塗布することによって上塗塗料を静電塗装可能にする導電性プライマーとして有用な塗料組成物に関するものである。

プラスチック等の絶縁物に静電塗装する場合、効果的かつ美観的に塗装するため、あらかじめ導電性プライマーを塗布することが多い。これは静電塗装によって被塗物に塗着した帯電粒子による被塗物表面の電荷を速やかに逃し、荷電飛行粒子に対し、被塗物電位を0に保つことを目的としている。かかる導電性プライマーの潤い抵抗は静

電塗着効率及び放電スパークに対する安全性等の点から $10^9 \Omega$ 以下、好ましくは $10^8 \Omega$ 以下が望ましい。

〔従来の技術〕

従来、かかる導電性プライマーとしては被塗物に適合しうる樹脂バインダー、添加剤、溶剤及び導電性フィラーを所定の導電性になるよう適量配合してなる塗料組成物が適用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これら従来の導電性塗料組成物から得られる塗膜においては、塗膜中に分散している導電性フィラー同志の接触により、通電経路が構成され導電性が得られるメカニズムとなっているため塗膜に変形力、例えば膨潤などによる膨張力および引張力などが作用すると導電性フィラー間の接触が保たれず、導電性が低下するという問題があった。例えば、導電性プライマー塗膜上への上塗塗料の静電塗装中に塗着した上塗の溶剤により、該プライマーが膨潤し導電性が著しく低下する事が知られている。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らは、このような問題点に着目し導電性塗膜に外力が加わった時や上塗静電塗装時においても導電性が確保され、又、高価な導電性フィラーの使用量を減少させるべく鋭意検討を重ねた結果、導電性フィラーとして導電性ポリマーで被覆した導電性フィラーを使用することにより、引張り力や溶剤による膨潤などの変形に対しても安定な導電性を示す事を見い出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は導電性ポリマーによって導電性フィラーを被覆してなる被覆導電性フィラーおよび樹脂バインダーを含有する導電性塗料組成物に関する。

以下、本発明の導電性塗料組成物を具体的に説明する。本発明における導電性フィラーとは、それ自身が導電性を有するか、又は導電性物質でコーティングした粉粒体であり、例えば金属単一体（鉛、ニッケル、銅等）、金属複合体（ニッケルメッキしたマイカ、ニッケルメッキしたフェ

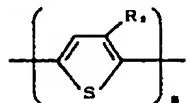
ノール樹脂粉等）、金属酸化物半導体単一体（酸化アルミニウムをドーブした酸化亜鉛、酸化アンチモンをドーブした酸化錫等）、金属酸化物半導体複合体（半導体酸化錫をコーティングした酸化チタン、マイカ、ウイスキー等）、導電性カーボン、黒鉛などが挙げられる。

導電性フィラーは球状、フレーク状およびウイスキー状いずれでも良く、1種又は2種以上混合してもかまわない。

本発明の被覆導電性フィラーは上記導電性フィラーを導電性ポリマーによって被覆したものである。導電性ポリマーとしては、それ自身の体積固有抵抗値が $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつそれ自身が液状もしくは溶剤に溶解して液状となり得るものであり、例えばボロンインタナショナル社製のハイボロンCTN-131（固形分60重量%の液体）、ハイボロンCTP-200（固形分60重量%の液体）等の電荷移動型結合体ボロンポリマー： $R_1-C \equiv C-C \equiv C-R_2$ 、

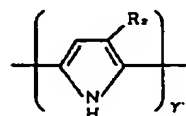
（式中、 R_1 は $\{CH_2\}_k OCNHCH_2C(=O)\{CH_2\}_l CH_3$ であり、

ここで $k=1 \sim 6$ の整数、 $l=1 \sim 6$ の整数である。）等のポリ置換アセチレン類；



（式中、 n は50～500の整数を示し、 R_1 は $\{CH_2\}_k H$ 、 $\{CH_2\}_k SO_3 Na$ 、 $-CH_2O\{CH_2\}_l OMe$ 、 $-CH_2O\{CH_2\}_l OCH_2OMe$ 、 $-CH_2NHC(=O)\{CH_2\}_l Me$ などで表

わされる基であって、 n および q はともに4～12の整数を示す。）等のポリチオフェン誘導体；



（式中、 r は50～500の整数を示し、 R_2 は $-C(=O)\{CH_2\}_k H$ などで表わされる基であって、 X は

9～19の整数を示す。）等のポリピロール誘導体等が挙げられる。

本発明においては、前記導電性フィラーは上記導電性ポリマーによって表面の一部ないしは全体が被覆される必要がある。被覆方法としては、導電性ポリマーに必要な応じて溶剤および分散用樹脂を混合した導電性ポリマー液中に、導電性フィラーを塗料分野で通常行なわれている分散手段、例えばボールミル、サンドミル、ローミル、アトライター、ディスパーなどによって分散させる方法が挙げられる。この分散によって導電性フィラー表面に導電性ポリマーが吸着される。なお、上記分散時における分散ペーストの粘度は30～200 KUの範囲内とすることが分散効率などの点から好ましい。導電性フィラーを導電性ポリマーで前もって被覆させず、導電性フィラーの分散後、導電性ポリマーを配合して塗料としたものは、樹脂バインダー中に導電性ポリマーが溶解又は分散されフィラーの被覆が充分行なわれず本発明の効果は充分ではない。

導電性ポリマーの配合量は被覆する導電性フィラーの表面積に応じて決定することが好ましい。導電性フィラーの単位表面積 (m^2) 当りの配合量は $0.1 \sim 100 \text{ ng}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ ng}/\text{m}^2$ の範囲にあることが適当である。導電性ポリマーの配合量が $0.1 \text{ ng}/\text{m}^2$ より少ないと導電性フィラーが十分に被覆されないため、得られた導電性塗膜は、引張り力や膨張力などによる変形によって導電性低下が大きく本発明の効果が小さくなる。一方 $100 \text{ ng}/\text{m}^2$ より多くなると導電性フィラー表面全体の吸着に必要な量より過剰となり、導電性のさらなる向上効果はほとんどなくなるとともに、過剰の導電性ポリマーが樹脂バインダーのマトリックス中に多く存在し、基体樹脂との相溶性不良による塗面仕上り外観不良や塗膜物性の低下をひき起こしやすくなる。

本発明組成物は、上記被覆導電性フィラーおよび樹脂バインダーを必須成分とするものである。本発明における樹脂バインダーとしては、通常、塗料用樹脂として使用されているものが使用で

となるよう配合することが適当であり、被覆導電性フィラー（被覆前の導電性フィラー量に換算）は樹脂バインダー 100 重量部に対して $5 \sim 200$ 重量部、好ましくは $10 \sim 150$ 重量部の範囲配合することが適当である。

本発明の塗料組成物には所望に応じ、顔料、溶剤、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤など公知の各種物質を加えて用いることができる。

また本発明の塗料組成物は従来より行なわれている塗装方法によって塗装できる。すなわち必要に応じて溶剤で塗装に適当な粘度に希釈した塗料を、エアスプレー機、エアレススプレー機、浸漬、ロール塗装機、ハケ、などにより常温または加温して塗装することができる。

本発明の塗料組成物は、塗装後加熱又は室温により乾燥させる。加熱する場合の条件は用いる樹脂バインダーの種類や被塗物の種類などにより適宜選択すればよいが、通常 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ 、好ま

き、特に限定されるものではなく、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は熱可塑型（ラッカー硬化型）でもよく、またポリイソシアネートやメラミン樹脂などの架橋剤と併用した架橋硬化型のものでもよい。また上記樹脂は単独又は2種以上混合して使用してもよい。

本発明における安定な導電性の付与効果は、樹脂バインダーが熱可塑型（ラッカー硬化型）の場合に著しい。

本発明組成物をプラスチック用のプライマーとして使用する場合には、樹脂バインダーとしてアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂および塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種又は2種以上混合して使用することが好ましい。

本発明において、上記樹脂バインダーと被覆導電性フィラーとは、得られる塗膜の体積固有抵抗値が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下

しくは $70 \sim 140^\circ\text{C}$ で $5 \sim 40$ 分程度加熱すればよい。

〔発明の作用〕

本発明組成物より得られる導電性塗膜が変形しても良好な導電性が得られる理由は、塗膜が変形して導電性フィラー同志の接触点が離れてもフィラーを被覆している導電性ポリマー同志はからみ合っており、導電性ポリマーを通じて導電経路が確保されているためと考えられる。

ちなみに、導電性ポリマーを分散時以降の工程で添加した場合本発明の効果は得られない。

〔発明の効果〕

以上説明してきたように、本発明によれば、導電性フィラー表面を導電性ポリマーで被覆してあるため得られる導電性塗膜は変形しても導電性は良好である。例えば本発明組成物をプライマーとして使用して得られる導電性プライマー上に上塗静電塗料をした場合でも導電性の低下が少なく、上塗塗料の塗着効率がよく、かつ仕上り性の良好な塗膜が得られる。

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

実施例 1

導電性粉末 W-1 (三菱金属株式会社製、酸化錫コーティング酸化チタン顔料) 120 g、ハイボロン CTN-131 (ボロンインターナショナル社製、60%導電性ポリマー溶液) 16.7 g、トルエン 50 g およびイソプロパノール 50 g の混合物をサンドミルでツブゲージによる粒径が 5 μ m になるまで分散を行ない、236.7 g のミルベースを得た。

得られたミルベースにスーパークロン 822 (山陽国策バルブ社製、20%塩素化ポリプロピレン溶液) 450 g および BYK-300 (ビッグケミー・ジャパン社製、シリコン系表面調整剤) 0.1 g を添加し 686.8 g の塗料組成物を得た。ついでこの塗料組成物をトルエンで粘度が 12 秒 (フォードカップ No. 4 / 20°C) になるよう希釈し、このものをポリプロピレン製自動車バンパー (15 × 7 cm に切断) に乾燥膜厚が 17 μ m になるようエアスプレーした。80°C で 30 分

導電性粉末 W-1 を 120 g、50% ポリ 3-オクチルチオフェン (ゲルバーミュエーションクロマトグラフィーによるピーク分子重約 20000 の導電性ポリマーのトルエン溶液) 4 g およびトルエン 150 g の混合物をディスペーにて 30 分間攪拌後、このものにスーパークロン 822 を 100 g 加えサンドミルでツブゲージによる粒径が 5 μ m になるまで分散を行ない 374 g のミルベースを得た。

このミルベースにスーパークロン 822 を 400 g、さらに BYK-300 を 0.1 g を配合、攪拌し、774.1 g の塗料組成物を得た。このものを、実施例 1 と同様にして、塗装、評価を行なった。結果を表-1 に示す。

実施例 3

実施例 1 と同様にして作ったミルベース 236.7 g にサンブレ PU-805 (三洋化成会社製、30% ポリウレタンエラストマー) を 300 g、さらに BYK-300 を 0.1 g 配合、攪拌し、536.8 g の塗料組成物を得

間乾燥後、3110 電池式絶縁抵抗計 (日置電機製) を用いてプライマー塗面上の 14 cm 離れた地点間の抵抗値を測定した。

また、上記で得たプライマー塗装板と冷延鋼板とを並べ、同時に両者にミニベル静電塗装機でソフレックス No. 1200 白 (関西ペイント社製、1 液型ソリッドカラー上塗) を、冷延鋼板上での乾燥膜厚が 20 μ m となるよう両者に均一に塗装した。塗料終了後、10 秒経過時および 60 秒経過時に上塗をかけたプライマー塗面上の 14 cm 離れた地点間の抵抗値を測定した。

ついで塗装終了 2 分後に、ソフレックス No. 1200 白を同様の方法でさらに塗り重ねて冷延鋼板上での上塗総合膜厚が 35 μ m となるように両者に均一に塗装した後、120°C で 30 分間焼付けを行なった。得られたプライマー板上への上塗塗板について上塗塗着効率の算出および塗膜仕上り外観の評価を行なった。結果を表-1 に示す。

実施例 2

た。

この塗料組成物を実施例 1 と同様にして希釈し、被塗物として自動車外板用ノリル樹脂 (15 × 7 cm に切断) を使用する以外は実施例 1 と同様に行なった。結果を表-1 に示す。

実施例 4

導電性雲母 S3F-110C (山陽色素会社製) 50 g、ハイボロン CTP-200 (ボロンインターナショナル社製、60%導電性ポリマー溶液) 3.3 g およびトルエン 60 g を混合しディスペーで 30 分間攪拌した。さらにこの混合物にスーパークロン 822 を 40 g 添加しサンドミルでツブゲージによる粒径が 20 μ m になるまで分散を行ない、153.3 g のミルベースを得た。

このミルベースにスーパークロン 822 を 450 g、さらに BYK-300 を 0.1 g を配合・攪拌し、603.4 g の塗料組成物を得た。

ついで以下実施例 1 と同様にして希釈、塗装、

評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例 1

導電性粉末 W-1 を 120 g、スーパークロン 822 を 50 g、トルエン 25 g およびイソプロパノール 25 g の混合物をサンドミルで粒径 5 μ m になるまで分散し、220 g のミルベースを得た。

以下実施例 1 と同様にして 670.1 g の塗料組成物を得た。また、この塗料組成物を実施例 1 と同様に希釈、塗装、評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例 2

導電性粉末 W-1 を 120 g、スーパークロン 822 を 50 g、トルエン 25 g およびイソプロパノール 25 g の混合物をサンドミルで粒径 5 μ m になるまで分散し 220 g のミルベースを得た。

このミルベースにハイボロン CTN-131 を 16.7 g、スーパークロン 822 を 400 g、BYK-300 を 0.1 g 添加し 636.8 g の

該ミルベースにスーパークロン 822 を 450 g、BYK-300 を 0.1 g 添加し 600.1 g の塗料組成物を得た。

ついで以下実施例 1 と同様にして、希釈、塗装、評価を行なった。結果を表-1に示す。

塗料組成物を得た。

ついで以下実施例 1 と同様にして希釈、塗装、評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例 3

導電性粉末 W-1 を 120 g、サンブレン PU-805 を 33.3 g、トルエン 50 g およびイソプロパノール 50 g を混合しディスパーで 30 分攪拌後サンドミルで粒径 5 μ m になるまで分散し 253.3 g のミルベースを得た。

該ミルベースにサンブレン PU-805 を 300 g、さらに BYK-300 を 0.1 g 配合、攪拌し 553.4 g の塗料組成物を得た。

ついで以下実施例 3 と同様にして塗装、評価を行なった。結果を表-1に示す。

比較例 4

導電性雲母 S3F-110C を 50 g、スーパークロン 822 を 50 g およびトルエン 50 g を混合しディスパーで 30 分攪拌後サンドミルでツブゲージによる粒径が 20 μ m になるまで分散し 150 g のミルベースを得た。

表-1

		実 験 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
被 塗 物 (材 質)		ポリプロピレン	同 左	ノリル樹脂	ポリプロピレン	ポリプロピレン	同 左	ノリル樹脂	ポリプロピレン
評 価 結 果	14cm間のプライマー単独抵抗 (Ω)	1.8×10^6	0.9×10^6	2.5×10^6	0.5×10^6	2.0×10^6	1.9×10^6	2.7×10^6	0.5×10^6
	上塗塗膜時の抵抗 (Ω)	10秒	8.0×10^6	1.2×10^6	6.5×10^6	1.4×10^6	$2.0 \times 10^6 <$	$2.0 \times 10^6 <$	$2.0 \times 10^6 <$
		50秒	9.2×10^6	2.3×10^6	4.1×10^6	1.6×10^6	$2.0 \times 10^6 <$	$2.0 \times 10^6 <$	9.8×10^6
	上塗塗着効率 (%) *1	100	100	100	100	46	47	52	54
	塗膜仕上り外観	良 好	良 好	良 好	良 好	ヌレガスレ	ヌレガスレ	ヌレガスレ	ユ ズ 肌

*1 上塗塗着効率 (%) は $\frac{\text{各プライマー塗着板上の上塗塗着量}}{\text{冷 証 板 上 の 上 塗 塗 着 量}} \times 100$ の値を示す。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社